

УДК 539.194

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРОВ АРГОНА Ar_2^+ И Ar_2

© 2019 г. М. А. Мальцев^{1, 2, *}, И. В. Морозов^{1, 2}, Е. Л. Осина¹

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия

*E-mail: maksim.malcev@phystech.edu

Поступила в редакцию 26.11.2017 г.

После доработки 14.05.2018 г.

Принята к печати 05.06.2018 г.

С использованием потенциалов межатомного взаимодействия молекул Ar_2^+ и Ar_2 рассчитаны их колебательно-вращательные статистические суммы и термодинамические функции в диапазоне температур 298.15–10000 К. Проведено сравнение различных моделей межатомного взаимодействия. Результаты расчетов внесены в базу данных ИВТАНТЕРМО.

DOI: 10.1134/S0040364419010174

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП) [1] является одним из наиболее чувствительных методов атомного анализа вследствие эффективности и надежности ИСП как источника атомных ионов. Чаще всего в качестве буферного газа для генерируемой плазмы выбирают аргон, так как он химически инертен, что сводит к минимуму образование нежелательных молекулярных ионов при атомном анализе. Однако, учитывая высокую плотность аргона в ИСП, даже небольшая доля соединений Ar с другими компонентами плазмы (водород, кислород и др.), а также с ионами металлов M^+ из элементов матрицы может существенно влиять на получаемые масс-спектры, перекрывая сигналы от исследуемых веществ [2].

Для количественной оценки распространенности аргидов в равновесной ИСП необходимы данные об их термодинамических свойствах. В связи со сложностью прямых измерений в подобных задачах чаще всего используются расчеты, основанные на определении колебательно-вращательного спектра молекул и вычислении статистической суммы для основных и возбужденных электронных состояний, которые могут вносить существенный вклад в общую статистическую сумму. Эта методика описана в справочнике [3] и используется во многих работах (см., например, [4–6]). Определение колебательно-вращательного спектра может быть выполнено либо на основе молекулярных постоянных, которые соответствуют простейшим моделям межатомного взаимодействия (потенциал Морзе, “гармонический осциллятор–жесткий ротатор”), либо на основе решения стационарного уравнения Шре-

дингера для более сложных моделей межатомного потенциала, полученных с помощью квантово-химических расчетов.

Двухатомные молекулы аргидов, как правило, имеют небольшую энергию диссоциации (порядка 1 эВ), поэтому для описания межатомного взаимодействия в таких соединениях приближение “гармонический осциллятор–жесткий ротатор” оказывается полностью неприменимым, а использование потенциала Морзе может приводить к значительной погрешности результатов. Поэтому в [7] для расчета термодинамических функций соединений аргона с ионами $3d$ -металлов VAr^+ и $CoAr^+$ были рассмотрены более сложные модели межатомного потенциала взаимодействия, параметры которых определялись аппроксимацией результатов квантово-химических расчетов.

В данной статье приводится анализ имеющихся в литературе данных о потенциалах межатомного взаимодействия для молекул Ar_2^+ и Ar_2 . Далее, следуя методике [7], для каждого из выбранных электронных состояний указанных молекул при помощи программы Level [8] выполняется решение стационарного уравнения Шредингера, на основе которого определяется колебательно-вращательный спектр. Из полученного спектра производится отбор уровней энергии, удовлетворяющих следующим условиям: а) энергия не превышает энергию диссоциации или значение локального максимума эффективного потенциала межатомного взаимодействия на расстояниях, превышающих равновесную длину связи; б) энергия уровней растет с увеличением колебательного квантового числа. Отобранные таким образом уровни энергии используются для расчета колебательно-вращательной статистической суммы.

Таблица 1. Значения молекулярных постоянных шести электронных состояний Ar_2^+

	$A^2\Sigma_{1/2u}^+$	$B^2\Pi_{3/2g}$	$B^2\Pi_{1/2g}$		$C^2\Pi_{3/2u}$	$C^2\Pi_{1/2u}$	$D^2\Sigma_{1/2g}^+$	Источник
			первый минимум	второй минимум				
$D_e, \text{см}^{-1}$	10663	1347	468	—	298	702	—*	[13]
	10778	1434	549	79	283	590	134	[14]
	10761.8	1568.0	659.2	115.0	330.3	652.4	181.8	[15]
	10600.4(12)	1509.4 ± 1.2	616.3 ± 1.2	—	312.0(12)	625.2(12)	—	[11, 12]
$r_e, \text{Å}$	2.43	3.02	3.02	—	3.40	3.40	—*	[13]
	2.4047	3.0242	3.0449	5.2745	3.8783	3.6979	4.6865	[14]
	2.418	3.008	3.027	4.871	3.832	3.673	4.517	[15]
	2.392(41)	$\leq 2.983(7)$	$\leq 2.980(16)$	—	3.805(38)	3.630(12)	—	[11, 12]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	297.9	153.7	146.9	—	53.7	62.4	—	[13]
	307.28(9)	$\geq 117.95(8)$	$\geq 120.09(16)$	—	41.70(226)	58.60(7)	—	[11, 12]

* Отсутствует связанное состояние.

Взвешенная сумма колебательно-вращательных статистических сумм для всех рассматриваемых электронных состояний позволяет определить значения термодинамических функций в идеальном газе приближении.

ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЙ ДИМЕР АРГОНА

Молекула Ar_2^+ хорошо исследована экспериментально [9–12] и теоретически [13–15]. Наиболее надежные значения межатомного расстояния и спектральных характеристик (r_e , ω_e , $\omega_e x_e$, D_e) для пяти электронных состояний получены при исследовании фотоэлектронных спектров высокого разрешения для двух изотопов $^{40}\text{Ar}_2^+$ и $^{36}\text{Ar}_2^+$ в [11, 12]. В [13] методом DFT с использованием X_α -модели рассчитаны с учетом спин-орбитального расщепления потенциальные кривые шести электронных состояний, причем одно из состояний имело чисто отталкивательный характер.

В 2003 г. [14] проведены квантово-механические расчеты в нерелятивистском приближении методом конфигурационного взаимодействия (CI), которые позволили уточнить параметры потенциальных кривых. Вследствие такого уточнения выяснилось, что у состояния $B^2\Pi_{1/2g}$ имеется два локальных минимума, а также то, что состояние, ранее считавшееся отталкивательным, имеет энергию диссоциации, равную 134 см^{-1} .

В последнее время с накоплением экспериментальных спектральных данных для иона димера аргона были разработаны полуэмпирические методы построения кривых потенциальных

энергий межатомного взаимодействия. Авторы [15] провели расчеты методом MRCISD + Q для определения константы спин-орбитального расщепления, после чего определили значения параметров принятой модели потенциальных энергий путем подгона рассчитанных спектральных линий к имеющимся экспериментальным данным. Указанный метод позволил авторам получить зависимость константы спин-орбитального расщепления от межатомного расстояния. Расчеты в [13, 14] выполнены без учета этой зависимости, без использования экспериментальных данных и, следовательно, менее надежны. В табл. 1 приведены значения молекулярных постоянных Ar_2^+ , полученные как экспериментально [11, 12], так и теоретически [13–15]. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается в работе [15], результаты которой с учетом приведенных выше аргументов взяты здесь в качестве основы для проведения вычислений термодинамических функций Ar_2^+ .

НЕЙТРАЛЬНЫЙ ДИМЕР АРГОНА

Энергия первого возбужденного состояния димера аргона довольно велика (более 10 эВ) из-за заполненной внешней электронной оболочки $\dots 3s^2 3p^6$, поэтому вклад возбужденных состояний во внутреннюю статистическую сумму незначительный. В связи с этим для расчета колебательно-вращательной статистической суммы использовано только основное состояние ($X^1\Sigma_g^+$). Модель потенциальной энергии межатомного взаимодействия для этого состояния взята из [16]:

Таблица 2. Параметры межатомного потенциала взаимодействия для Ar_2 [17]

Параметр	Значение
$A, \text{К}$	4.61330146×10^7
$a_1, \text{нм}^{-1}$	-2.98337630×10^1
$a_2, \text{нм}^{-2}$	-9.71208881
$a_{-1}, \text{нм}$	$2.75206827 \times 10^{-2}$
$a_{-2}, \text{нм}^2$	$-1.01489050 \times 10^{-2}$
$b, \text{нм}^{-1}$	4.02517211×10^1
$C_6, \text{К нм}^6$	$4.42812017 \times 10^{-1}$
$C_8, \text{К нм}^8$	$3.26707684 \times 10^{-2}$
$C_{10}, \text{К нм}^{10}$	$2.45656537 \times 10^{-3}$
$C_{12}, \text{К нм}^{12}$	$1.88246247 \times 10^{-4}$
$C_{14}, \text{К нм}^{14}$	$1.47012192 \times 10^{-5}$
$C_{16}, \text{К нм}^{16}$	$1.70063432 \times 10^{-6}$

$$V(r) = A \exp(a_1 r + a_2 r^2 + a_{-1} r^{-1} + a_{-2} r^{-2}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \left[1 - \exp(-br) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right]. \quad (1)$$

В [17] авторы выполнили *ab initio* расчеты высокого уровня методом CCSD(T) с базами $d\text{-aug-cc-pV}(6+d)Z$ с учетом релятивистских поправок и аппроксимировали результаты с помощью модели (1). Получившиеся коэффициенты приведены в табл. 2. Молекула Ar_2 исследована экспериментально в работах [18, 19], данные которых хорошо согласуются с теоретическими [17]: $r_e = 3.761(3), 3.762 \text{ \AA}$; $\Delta G_{v+1/2} = 25.69(1), 25.71 \text{ см}^{-1}$; $D_e = 99.2(10), 99.48 \text{ см}^{-1}$ для [19] и [17] соответственно. Это позволило считать результаты [17] достаточно надежными. В литературе получены данные и для других видов потенциалов взаимодействия (см., например, [20]), однако релятивистские поправки в них не учтены.

Таблица 3. Коэффициенты полиномов (2) для Ar_2 и Ar_2^+

$T, \text{К}$	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \times 10^{-4}$	$\varphi_4 \times 10^{-1}$	φ_5	φ_6	φ_7
Ar_2^+							
$298.15-10^4$	337.8377	37.47284	-0.1197633	1.248537	7.103007	-11.66455	2.984751
Ar_2							
$298.15-10^4$	290.244	21.10204	0.06943	-0.7450905	-2.251522	2.516286	-1.093153

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

 Ar_2 И Ar_2^+

Внутренние статистические суммы молекул Ar_2 и Ar_2^+ рассчитаны суммированием:

$$Q_{\text{int}} = \sum_{i=1} \left[Q_{\text{vib-rot}}^i \exp\left(-\frac{E_{0,0}^i - E_{0,0}^1}{kT}\right) \right],$$

где i – номер электронного состояния; $E_{0,0}^1, E_{0,0}^i$ – нулевые колебательные уровни для основного и i -го электронных состояний. Для Ar_2 учтено только основное состояние. Полученные из статистической суммы зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры аппроксимированы функциями [3, 6], традиционно используемыми в базе данных ИВТАНТЕРМО [21]:

$$\Phi^\circ(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln X + \varphi_3 X^{-2} + \varphi_4 X^{-1} + \varphi_5 X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3, \quad (2)$$

где $X = T \times 10^{-4}$. Полученные коэффициенты (2) приведены в табл. 3. В табл. 4 представлены значения основных термодинамических функций при некоторых температурах.

Термодинамические функции молекул Ar_2 и Ar_2^+ при 298.15 К рассчитаны ранее в [22]. В отличие от настоящей работы в [22] было использовано приближение “гармонический осциллятор – жесткий ротатор” и учтено только основное состояние молекулы Ar_2^+ . Кроме того, авторы [22] при вычислении функций Ar_2^+ использовали значения молекулярных постоянных $r_e = 2.515 \text{ \AA}$, $\omega_e = 217 \text{ см}^{-1}$, которые существенно отличаются от результатов экспериментальных и теоретических работ [11, 15] (см. табл. 1). Их величины рассчитаны в [22] методом Хартри–Фока с базисом 6-31G(d). Значения энтропии $S^\circ(298.15 \text{ К})$ Ar_2^+ и Ar_2 , представленные в [22], расходятся с данными табл. 4 на 3.9 и 35.3 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ соответственно. Причины расхождения результатов для Ar_2^+ указаны выше, а в случае Ar_2 интерпретация данных [22] затруднена, так как в работе не приводится

Таблица 4. Термодинамические функции Ar_2^+ и Ar_2

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			кДж моль ⁻¹	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			кДж моль ⁻¹
	Ar_2^+				Ar_2			
298.15	37.808	210.581	244.084	9.981	20.996	213.572	237.095	7.018
1000	38.227	253.397	290.11	36.710	20.791	240.720	262.387	21.669
2000	37.800	279.129	316.538	74.815	20.701	255.561	276.760	42.399
3000	36.403	294.299	331.629	111.989	20.756	264.121	285.161	63.118

значение частоты ω_e , для которого проведен расчет термодинамических функций.

Для проверки достоверности настоящих расчетов в случае молекулы Ar_2^+ были проведены аналогичные расчеты на основании межатомного потенциала, приведенного в работе [13]. Расхождение в значениях энтропии при 298.15 К невелико и составляет 0.13 Дж К⁻¹ моль⁻¹, так как наиболее существенный вклад в статистическую сумму вносит в обоих случаях основное состояние, которое для данных двух работ описывается близкими молекулярными постоянными. С ростом температуры это различие растет и достигает 2.8 и 6.8 Дж К⁻¹ моль⁻¹ при 3000 и 10000 К соответственно. Это объясняется тем, что при увеличении температуры вклад возбужденных состояний в статистическую сумму возрастает, а для данных работ молекулярные параметры возбужденных состояний различаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов квантово-химических расчетов сопоставлены различные варианты модельных потенциалов межатомного взаимодействия в молекулах Ar_2^+ и Ar_2 , при этом для молекулы Ar_2^+ рассмотрены основное и пять возбужденных электронных состояний, а для Ar_2 — только основное состояние. Проведено сравнение результатов расчетов термодинамических функций для потенциальных кривых, взятых из различных работ. Рассчитанные зависимости основных термодинамических функций от температуры представлены в форме аппроксимационных полиномов, используемых в базе данных ИВТАНТЕРМО. Термодинамические функции Ar_2^+ и Ar_2 в широком диапазоне температур рассчитаны впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноожкин С.М., Сапрыкин А.И. Применение лазерной абляции для анализа твердых образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. С. 157.
2. Witte T.M., Houk R.S. Metal Argide (MAr^+) Ions Are Lost During Ion Extraction in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry // Spectrochim. Acta Part B. 2012. V. 69. P. 25.
3. Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Под ред. Глушко В.П. Т. IV. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1982.
4. Осина Е.Л., Гусаров А.В. Термодинамические функции и энтальпии образования молекул тригалогенидов скандия // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 858.
5. Осина Е.Л., Горохов Л.Н. Новое значение энтальпии образования молекул трифторида скандия ScF_3 // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 631.
6. Осина Е.Л. Термодинамические функции молекул оксидов германия в газовой фазе: $\text{GeO}_2(\text{г})$, $\text{Ge}_2\text{O}_2(\text{г})$, $\text{Ge}_3\text{O}_3(\text{г})$ // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
7. Mal'tsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V. Thermodynamic Properties of Vanadium and Cobalt Argide Ions, VAr^+ and CoAr^+ // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 774. P. 012023.
8. Le Roy R.J. A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound levels // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 186. P. 167.
9. Teng H.H., Conway D.C. Ion-molecule Equilibria in Mixtures of N_2 and Ar // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 2316.
10. Signorell R., Merkt F. The First Electronic States of Ar_2^+ Studied by High Resolution Photoelectron Spectroscopy // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 9762.
11. Rupper P., Merkt F. Assignment of the First Five Electronic States of Ar_2^+ from the Rotational Fine Structure of Pulsed-field-ionization Zero-kinetic-energy Photoelectron Spectra // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 4264.
12. Rupper P., Merkt F. Dissociation Energies of the $\text{I}(3/2\text{g})$ and $\text{I}(1/2\text{g})$ States of Ar_2^+ // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 3781.
13. Michels H.H., Hobbs R.H., Wright L.A. Electronic Structure of the Noble Gas Dimer Ions. I. Potential Energy Curves and Spectroscopic Constants // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 5151.

14. *Ha T.-K., Rupper P., Wüest A., Merkt F.* The Lowest Electronic States of Ne_2^+ , Ar_2^+ and Kr_2^+ : Comparison of Theory and Experiment // *Mol. Phys.* 2003. V. 101. P. 827.
15. *Mastalerz R., Zehnder O., Reiher M., Merkt F.* Spin-Orbit Coupling and Potential Energy Functions of Ar_2^+ and Kr_2^+ by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy and *ab Initio* Quantum Chemistry // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 3671.
16. *Tang K.T., Toennies J.P.* An Improved Simple Model for the Van der Waals Potential Based on Universal Damping Functions for the Dispersion Coefficients // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 3726.
17. *Jager B., Hellman R., Bich E., Vogel E.* *Ab Initio* Pair Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Argon Gas. I. Argon-argon Interatomic Potential and Rovibrational Spectra // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 2181.
18. *Colbourn E.A., Douglas A.E.* The Spectrum and Ground State Potential Curve of Ar_2 // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. P. 1741.
19. *Herman P.R., LaRocque P.E., Stoicheff B.P.* Vacuum Ultraviolet Laser Spectroscopy Laser Spectroscopy. V. Rovibronic Spectra of Ar_2 and Constants of the Ground and Excited States // *J. Chem. Phys.* V. 1988. V. 89. P. 4535.
20. *Patkowski K., Murdachaew G., Fou C.-M., Szalewicz K.* Accurate *ab Initio* Potential for Argon Dimer Including Highly Repulsive Region // *Mol. Phys.* 2005. V. 103. P. 2031.
21. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* The IVTANTHERMO-Online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012120.
22. *Freecer V., Jain D.C., Sapse A.-M.* *Ab Initio* Study of Argon and Nitrogen Ionic Clusters // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 9263.